

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-217234

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

(51)Int.Cl. C03C 3/087
B60J 1/00
C03C 4/02

(21)Application number : 10-019755

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1998

(72)Inventor : SASAGE MIZUKI
KUDO TORU
TANII SHIRO

(54) DEEP GRAY COLOR GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain glass that has low visible light transmission, largely low solar radiation and ultraviolet transmission with reduced excitation purity.

SOLUTION: This glass composition contains, based on the 100 pts.wt. of the mother components of soda lime silicate glass, 0.7-0.9 pt.wt. of Fe₂O₃ (the whole iron are calculated as Fe₂O₃), 0.8-3.0 pts.wt. of TiO₂, 0.001-0.0035 pt.wt. of Se; 0.01-0.035 pt.wt. of CoO, 0-0.05 pt.wt. of Cr₂O₃, 0-0.5 pt.wt. of CeO₂ and 0-0.5 pt.wt. of V₂O₅ in which the proportion of divalent iron is 22-30 wt.% calculated the whole irons as Fe₂O₃. The visible light transmission is ≤30%, calculating as the 4 mm thickness using the standard A light source.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-217234

(43)公開日 平成11年(1999)8月10日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 3 C 3/087

C 0 3 C 3/087

B 6 0 J 1/00

B 6 0 J 1/00

G

C 0 3 C 4/02

C 0 3 C 4/02

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-19755

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成10年(1998)1月30日

(72)発明者 榑 みずき

神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 工藤 遼

神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 谷井 史朗

神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 誠治 (外1名)

(54)【発明の名称】 濃グレー色ガラス

(57)【要約】

【課題】 可視光透過率が低く、日射透過率と紫外線透過率が大幅に低く、かつ、刺激純度が低いガラスを得る。

【解決手段】 重量表示で、ソーダライムシリケートガラスからなる母成分100に対し、着色成分として、Fe₂O₃ 換算全鉄：0.7～0.9、TiO₂：0.8～3.0、Se：0.001～0.0035、CoO：0.01～0.035、Cr₂O₃：0～0.05、CeO₂：0～0.5、V₂O₅：0～0.5を含有し、Fe₂O₃ 換算全鉄中のFe₂O₃ 換算2価鉄の割合が22～30%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ソーダライムシリケートガラスからなる母

Fe ₂ O ₃ で表した全鉄	0.7~0.9	重量部、
TiO ₂	0.8~3.0	重量部、
Se	0.001~0.0035	重量部、
CoO	0.01~0.035	重量部、
Cr ₂ O ₃	0~0.05	重量部、
CeO ₂	0~0.5	重量部、
V ₂ O ₅	0~0.5	重量部、

を含有し、Fe₂O₃に換算した全鉄中のFe₂O₃に換算した2価の鉄の割合が22~30%であり、4mmの厚さに換算して、標準A光源を用いて測定した可視光透過率が30%以下である濃グレー色ガラス。

【請求項2】4mmの厚さに換算して、ISO-9050にしたがって求めた紫外線透過率が10%以下である請求項1記載の濃グレー色ガラス。

【請求項3】4mmの厚さに換算して、標準C光源を用いて測定した主波長が490~580nmであり、標準C光源を用いて測定した刺激純度が7%以下である請求項1または2記載の濃グレー色ガラス。

【請求項4】ソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、

SiO ₂	65~75%
Al ₂ O ₃	0.1~5%
Na ₂ O+K ₂ O	10~18%
CaO	5~15%
MgO	1~6%

からなることを特徴とする請求項1、2または3記載の濃グレー色ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低い可視光透過率、低い紫外線透過率および低い刺激純度を有し、自動車のリヤガラスやサイドガラスに適した濃グレー色ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】Fe₂O₃、Se、CoO、NiO、Cr₂O₃等を含む典型的な中性灰色熱線吸収ガラスはすでに知られている。しかし、このうち、ニッケルは、ガラス中でときどき硫化ニッケルの形成をもたらすので好ましくない。硫化ニッケルは、目視ではほとんど確認できず、通常の状態ではガラスに害を与えないが、熱膨張係数が大きいので、ガラスの急冷強化時にガラスを破壊するのに十分な熱的応力を発生させることがある。ニッケルを含まず、かつ自動車のサンルーフやリヤガラスに適用できる程度に可視光透過率の低いグレー色ガラスとしては、以下のようなものがある。

【0003】特開平2-64038には、Fe₂O₃換算で0.6~1.0重量%の全鉄、およびSe、CoOを含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが開示

成分100重量部に対し、着色成分として、

されている。しかし、このガラスは紫外線透過率が十分に低くないため、乗用車のガラスとして使用した場合に、紫外線による内装の劣化を抑制できない。

【0004】また、特開平4-275948（対応米国特許明細書第5393593号）には、Fe₂O₃換算で1.0~1.7重量%の全鉄、およびSe、CoOを含有し、ニッケル、クロムを含有しないガラスが開示されている。しかし、このガラスは、大量の鉄を含有するため、熔融時の熱効率が悪い。したがって、加熱源から遠い炉の底でも、素地をフリーズさせないための特別な工夫が必要になると考えられる。

【0005】また、特開平5-330847には、Fe₂O₃換算で1.4~4重量%の全鉄および必要に応じてCoO、Se、Cr₂O₃を含有するガラスが開示されている。このガラスも、全鉄量が多く、熔融が容易でない。

【0006】また、米国特許明細書第5411922号には、Fe₂O₃を0.90~1.90%含有する、Fe₂O₃、CoO、Se、TiO₂の組み合わせによる濃グレー色ガラスが開示されている。

【0007】さらに、特開平8-157232には、Fe₂O₃、TiO₂、Se、CoOの組み合わせによる濃グレー色ガラスが、また、特開平9-315835には、Fe₂O₃、TiO₂、Se、CoO、Cr₂O₃の組み合わせによる濃グレー色ガラスが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、米国特許明細書第5411922号、特開平8-157232および特開平9-315835には、Fe₂O₃、CoO、Se、TiO₂の組み合わせからなる着色剤を使用した濃グレー色ガラスが開示されている。

【0009】このうち、Seは可視光透過率を低くするための成分として知られているが、Seを含むガラスを熔融するときには、揮散したSeの処理が必須であり、充分な除害を行なう必要がある。この観点では、低い透過率のガラスを得るためには、Seの発色効率を良くし、かつ熔融時の揮散率を抑制するとともに、ガラス中のSeの含有量は多くとも35ppmに抑制すべきである。

【0010】ところが、Seの発色効率と熔融時のSe

の揮散率とは、いずれも、熔融ガラスの還元比に依存しており、相反する因子である。すなわち、熔融ガラスが還元状態にある方が Se の発色効率が高いが、揮散率も増大する。特に、コークスなどの還元剤をガラスの熔融時に添加して、熔融ガラスが強制的に還元状態になるように制御すると、Se の揮散率は著しく高くなる。

【0011】この観点で、効率よく Se を使用するためには、熔融ガラスを特定の還元比にする必要がある。具体的には、鉄の還元比で表現して、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の割合（以下、この割合を REDOX ともいう）が 22~30% になるように調整すべきである。

【0012】一方、2 価の鉄をある程度以上含有したガラスは、熔融が困難になる場合がある。2 価の鉄は、熔融ガラスの熱伝導率を著しく低下させるので、これをある程度以上含有したガラスは、通常のプロットガラスなどに用いる熔融炉で熔融することが難しい。この観点で、ガラス中の FeO の含有量は 0.23 重量% 以下とすることが好ましい。

【0013】以上のように、効率の良い Se の使用、およびガラスの熔融の容易性の 2 つの観点を考慮すると、最終的に含有できる全鉄の量には一定の制限が生じる。すなわち、全鉄の含有量が最大になるのは、 FeO に換算した 2 価の鉄（以下、単に FeO という）の含有量が 0.23 重量% 以下で、REDOX が 22% の場合であ

Fe_2O_3 で表した全鉄	0.7~0.9	重量部、
TiO_2	0.8~3.0	重量部、
Se	0.001~0.0035	重量部、
CoO	0.01~0.035	重量部、
Cr_2O_3	0~0.05	重量部、
CeO_2	0~0.5	重量部、
V_2O_5	0~0.5	重量部、

を含有し、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の割合が 22~30% であり、4mm の厚さに換算して、標準 A 光源を用いて測定した可視光透過率が 30% 以下である濃グレー色ガラスである。

【0018】

【発明の実施の形態】上記着色成分について以下に説明する。 Fe_2O_3 で表した全鉄の含有量が母成分 100 重量部に対して 0.7 重量部より少ないと可視光透過率 T_w が大きくなりすぎる。好ましくは 0.75 重量部以上である。一方、0.9 重量部より多いとガラスの熔融が困難になる。ガラスを熔融しやすくするためには、溶剤剤を必要とするので、その量の調整を安定に行うのは容易でない。また、このために Se の揮散量が增多する不都合が生じるおそれがある。より好ましい全鉄の範囲は母成分 100 重量部に対して 0.87 重量部以下である。

【0019】この全鉄のうち、 Fe_2O_3 で換算した 2 価の鉄の含有量が Fe_2O_3 で換算した全鉄の 22~3

り、生産の安定性を考慮すると、全鉄量の上限はほぼ 0.9 重量% になる。

【0014】しかし、前述の公知例（米国特許明細書第 5411922 号、特開平 8-157232 および特開平 9-315835）には、具体的に、全鉄が 0.9 重量% 以下、Se が 35ppm 以下で、標準 A 光源を用いて測定した 4mm 厚換算の可視光透過率が 30% 以下の濃グレー色ガラス板を得た例は記載されていない。

【0015】本発明の目的は、従来技術の上記課題を解消し、熔融がきわめて容易で揮散した Se の処理にさほどの大規模の施設を必要とせず、通常のフロートガラス製造法により製造でき、可視光透過率を低く制御し、紫外線透過率を大幅に低くし、刺激純度が低く、容易に中性色が得られるような濃グレー色を呈するガラスを得ようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 Fe_2O_3 、 CoO 、Se、 TiO_2 の組み合わせによる濃グレー色ガラスにおいて、全鉄がほぼ 0.9 重量% 以下、Se がほぼ 35ppm 以下で、標準 A 光源を用いて測定した 4mm 厚換算の可視光透過率が 30% 以下になる濃グレー色ガラスが得られることを知見して、本発明に至った。

【0017】本発明は、ソーダライムシリケートガラスからなる母成分 100 重量部に対し、着色成分として、

Fe_2O_3 で表した全鉄	0.7~0.9	重量部、
TiO_2	0.8~3.0	重量部、
Se	0.001~0.0035	重量部、
CoO	0.01~0.035	重量部、
Cr_2O_3	0~0.05	重量部、
CeO_2	0~0.5	重量部、
V_2O_5	0~0.5	重量部、

0% である。2 価の鉄の含有量が 22% より少ないと Se の発色が悪くなり、Se の使用量を低減できない。好ましくは 24% 以上である。一方、30% より多いと溶剤剤の使用になり、Se の揮散量が著しく多くなる。好ましくは 29% 以下である。

【0020】 TiO_2 は紫外線透過率 T_w を小さくするとともに、鉄の存在とあいまって、 T_w を低くするために含有させる成分である。母成分 100 重量部に対して 0.8 重量部以上 TiO_2 を含有することにより、 T_w を低くするとともに、比較的少ない鉄含有量で、低い T_w を得ることができる。一方、 TiO_2 は母成分 100 重量部に対して 3.0 重量部までとされる。これを超えると、ガラスの諸物性（特に粘性）に悪影響が生じるおそれがある。

【0021】Se の含有量が母成分 100 重量部に対して 0.001 重量部より少ないと低い T_w を得にくくなる。好ましくは、0.0012 重量部以上である。一方、0.0035 重量部より多いとガラス熔融時の Se

の揮散量が多くなり、大規模な除害設備が必要になるおそれがある。好ましくは、0.003重量部以下である。

【0022】 CaO は、 Se とバランスして、中性色が得られる程度の量が含有される。具体的には、重量比で Se の5～20倍含有されることが好ましく、より好ましくは7～18倍である。 CaO の含有量が母成分100重量部に対して0.01重量部より少ないと T_w が大きくなりすぎるおそれがある。好ましくは、0.012重量部以上である。一方、母成分100重量部に対して0.035重量部より多いとガラスの色調が青みを帯び、グレー色調のガラスが得られにくい。好ましくは、0.03重量部以下である。

【0023】 Cr_2O_3 は必須ではないが、本発明のガラスにおいて、さほど刺激強度 P_e を高めないで、 T_w を低減させる成分であるので含有させることができる。 Cr_2O_3 の含有量が母成分100重量部に対して0.05重量部より多いと T_w は低下するが、 Cr_2O_3 自身の吸収により P_e が大きくなるおそれがある。また、 Cr_2O_3 自身が強酸化剤として働くため、共存金属イオンの価数変化を起こすおそれがある。

【0024】 CeO_2 および V_2O_5 はいずれも必須ではないが、 T_w をより低くするために含有させることができる。しかし、それぞれ母成分100重量部に対して0.5重量部より多いと、これらの成分自身の吸収により着色するおそれがある。

【0025】母成分であるソーダライムシリケートガラスは、実質的に重量%で、以下のような組成であることが好ましい。

SiO_2	65～75%
Al_2O_3	0.1～5%
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	10～18%
CaO	5～15%
MgO	1～6%

【0026】 SiO_2 の含有量が65重量%（以下、母成分であるソーダライムシリケートガラスの成分については、%と記載）より少ないと耐水性が悪くなり、75%より多いと粘度が高くなり、熔融が困難になる。 Al_2O_3 の含有量が0.1%より少ないと耐水性が低下し、5%より多いと熔融性が低下する。

【0027】 Na_2O 、 K_2O は原料の熔融を促進する成分である。両者の含有量が含量で10%より少ないとその効果が小さく、18%より多いと耐水性が悪くなる。 CaO 、 MgO は原料の熔融を促進し耐水性を改善する成分である。 CaO の含有量が5%より少ないと上述の効果が小さく、15%より多いと失透しやすくなる。 MgO の含有量が1%より少ないと上記効果が少なく、6%より多いと失透しやすくなる。なお、実生産においては、澄清剤として芒硝が用いられるため、その痕跡として、0.05～1.0%程度の SO_3 がガラス中に残存するのが通常である。

【0028】本発明のガラスは、4mmの厚さに換算して、 T_w は30%以下であり、25%以下が好ましい。典型的には、4mmの厚さに換算した T_w は10～30%、特に10～25%になる。本発明のガラスは、自動車用のほか建築用にも用いることができるが、自動車のサンルーフやリヤガラスとして用いる場合、以下のような光学特性を有することが好ましい。

【0029】まず、4mmの厚さに換算して、日射透過率 T_v は30%以下であることが好ましく、特に好ましくは25%以下である。さらに、4mmの厚さに換算して、 T_w は10%以下であることが好ましく、特に好ましくは7%以下である。また、4mmの厚さに換算して、主波長 D_w が490～580nmであることが好ましい。さらに、4mmの厚さに換算して、 P_e が7%以下であることが好ましく、特に好ましくは5%以下である。

【0030】本明細書を通じて、 T_e 、 T_w はJIS-R3106により、 T_w はISO-9050により、それぞれ求めたものである。また、 T_w は標準A光源を、 D_w と P_e は標準C光源を、それぞれ用いて測定したものである。

【0031】本発明のガラスは車両用としては、通常、2.5～5mm厚で用いられる。また、合わせガラスとして用いる場合、合わせガラス素板の厚みは通常1.8～2.3mm程度であり、2枚の素板を合わせた状態でのガラス部分の厚みは3.6～4.6mm程度となる。

【0032】本発明のガラスの製造法は、特に限定されないが、たとえば、次のようにして製造できる。調合した原料を連続的に熔融炉に供給し、重油等により約1500℃に加熱してガラス化する。次いで、この熔融ガラスを澄清した後、フロート法等により所定の厚さのガラス板に成形する。次いで、このガラス板を所定の形状に切断することにより、本発明のガラスが製造される。その後、必要に応じて、切断したガラスを強化処理し、合わせガラスに加工し、または複層ガラスに加工することができる。

【0033】

【実施例】原料としてケイ砂、長石、苦灰石、ソーダ灰、芒硝、酸化第二鉄、酸化チタン、酸化コバルト、酸化セレン、酸化セリウムおよび酸化クロムを用い、母成分については、 SiO_2 :71.4、 Al_2O_3 :1.8、 CaO :8.5、 MgO :4.5、 Na_2O :12.8、 K_2O :0.7および SO_3 :0.3（単位：重量%）からなるソーダライムシリケートガラスとなるように、かつ、着色成分については、表1、表2に示す目標組成が得られるように調合したバッチを、通常のタイプの熔融槽で熔融（ O_2 濃度2%程度の雰囲気）し、その熔融槽に接続された小型フロート試験設備に熔融ガラスを供給し4mm厚のグレー色の板ガラスを製造した。

【0034】表1、表2は、毎成分100重量部に着色成分として加える $t\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_2O_3 に換算した全鉄)、 FeO 、 CoO 、 Se 、 TiO_2 、 CeO_2 および Cr_2O_3 の量(単位:母成分の含量100重量部に対する外装の重量部)、REDOX(単位:%)を示す。

【0035】これらの板ガラスについて、 T_s (%)、 T_{vs} (%)、 T_{av} (%)、 D_s (nm)および P_s (%)

(%)を求めた結果を表1、表2に併記した。これらの値はいずれも4mm厚さにおけるものである。なお、例7、例8は本発明の範囲外の例である。本発明の実施例において、 T_{vs} が低く、 T_s および T_{av} が大幅に低く、かつ、 P_s が低い濃グレー色ガラスが得られている。

【0036】

【表1】

	1	2	3	4
$t\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.860	0.840	0.834	0.855
FeO	0.22	0.21	0.21	0.19
TiO_2	1.03	1.03	1.03	1.06
Se	0.0027	0.0029	0.0027	0.0022
CoO	0.0230	0.0240	0.0178	0.0234
Cr_2O_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0034
CeO_2	0.00	0.00	0.06	0.08
REDOX (%)	28.10	28.10	28.10	27.50
T_s (%)	20.33	20.16	14.85	21.19
T_{vs} (%)	18.28	15.97	12.95	19.29
T_{av} (%)	4.93	4.82	1.97	3.79
D_s (nm)	553.72	564.15	554.75	506.86
P_s (%)	1.23	1.46	1.31	0.52

【0037】

【表2】

	5	6	7	8
$t\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.790	0.769	0.542	0.781
FeO	0.19	0.17	0.12	0.19
TiO_2	1.58	2.16	0.63	1.83
Se	0.0010	0.0020	0.0018	0.0005
CoO	0.0178	0.0222	0.0130	0.0153
Cr_2O_3	0.0000	0.0000	0.0022	0.0000
CeO_2	0.19	0.00	0.06	0.24
REDOX (%)	27.30	23.94	25.06	27.50
T_s (%)	26.76	26.05	34.43	34.60
T_{vs} (%)	29.78	21.33	33.20	40.48
T_{av} (%)	4.12	3.05	9.76	5.55
D_s (nm)	493.68	562.97	582.61	484.30
P_s (%)	4.42	4.92	1.57	4.71

【0038】

【発明の効果】このように、本発明による濃グレー色ガラスは、 T_{vs} が低く、 T_s および T_{av} を大幅に低下させたものであり、かつ P_s が低いものである。さらに、 S

e の使用量が少なく、熔融性に優れるため、通常のタイプの熔融槽により容易に熔融でき、また、生産性に優れたフロート法により製造できる。